

Nanocrystalline metal oxide layers, used e.g. as semiconductor, photo- or electrochromic or catalytic layers, are produced on barrier layer-forming metals by spark discharge anodization

Patent number: DE19841650
Publication date: 2000-03-16
Inventor: HENNIG INGO (DE); KAESBOHRER JOHANNES (DE);
KREISEL GUENTER (DE); BAYER ULLRICH (DE);
WEINZIERL UWE (DE)
Applicant: UNIV SCHILLER JENA (DE)
Classification:
- **international:** **C25D11/02; H01G9/20; C25D11/02; H01G9/20;** (IPC1-
7): C25D11/02; H01L21/3205
- **europaean:** C25D11/02; H01G9/20D2
Application number: DE19981041650 19980911
Priority number(s): DE19981041650 19980911

Report a data error here

Abstract of DE19841650

Nanocrystalline metal oxide layer production on barrier layer-forming metals, by spark discharge anodization in an aqueous electrolyte containing a complexing agent, metal alkoxide and alcohol. Production of nanocrystalline metal oxide layers on barrier layer-forming metals comprises exposing a cleaned substrate to optionally pulsed d.c. spark discharge anodic treatment in an aqueous electrolyte containing the or each metal or compound to be applied with voltage change with time up to the coating voltage. The aqueous electrolyte contains 0.01-5 (preferably 0.1) mol/l complexing (preferably chelating) agent, 0.01-5 (preferably 0.05) mol/l one or more metal alkoxides or their derivatives and 0.01-5 (preferably 0.04) mol/l alcohol (preferably secondary or tertiary alcohol).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 41 650 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 25 D 11/02
H 01 L 21/3205

②1 Aktenzeichen: 198 41 650.4
②2 Anmeldetag: 11. 9. 1998
④3 Offenlegungstag: 16. 3. 2000

DE 198 41 650 A 1

⑦1 Anmelder:
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE

⑦2 Erfinder:
Hennig, Ingo, Dipl.-Chem., 07318 Saalfeld, DE;
Käßbohrer, Johannes, Dipl.-Chem., 89073 Ulm, DE;
Kreisel, Günter, Prof. Dr.habil., 07747 Jena, DE;
Bayer, Ullrich, Dipl.-Ing., 07751 Jenaprießnitz, DE;
Weinzierl, Uwe, Dr.rer.nat., 07743 Jena, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Darstellung von nanokristallinen oder nanokristallinhaltigen Metalloxid- und Metallmischoxidschichten auf sperrschichtbildenden Metallen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von nanokristallinen oder nanokristallinhaltigen Metalloxid- und Metallmischoxidschichten auf sperrschichtbildenden Metallen.

Aufgabe der Erfindung war es, ein möglichst aufwandgeringes Beschichtungsverfahren für eine Vielzahl verwendbarer Materialien sowie für weitgehend beliebige Formen und Größen des Substrats zu schaffen, wobei die mechanischen, optischen, elektronischen und katalytischen Schichteigenschaften, wie Haftfestigkeit, Halbleitereffekt, Photo- und Elektrochromie und Oberflächenbeschaffenheit, in weiten Grenzen beeinflusst und hinsichtlich der vorgesehenen Anwendung miteinander kombiniert werden können.

Erfindungsgemäß erfolgt die Beschichtung durch Anodisation unter Funkenentladung in einem Elektrolyten, welcher zumindest einen oder mehrere Komplexbildner, vorzugsweise Chelatbildner, ein oder mehrere Metallalkoxide sowie Alkohol, vorzugsweise sekundäre oder tertiäre Alkohole, enthält. Durch geeignete Wahl der Konzentrationsbereiche dieser Elektrolysebad-Komponenten und auch durch die Parameter des Anodisationsprozesses werden je nach Anwendungszweck das zu generierenden Schichtsystems vorbestimmte Schichteigenschaften, insbesondere hinsichtlich Haftfestigkeit, Halbleitereffekt, Oberflächenbeschaffenheit, Photo- und Elektrochromie sowie hinsichtlich katalytischer Aktivität, einzeln oder in ihrer Kombination erzielt.

DE 198 41 650 A 1

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsverfahren, um nanokristalline oder nanokristallinhaltige Metalloxid- und Metallmischoxidschichten auf sperrschichtbildende Substratmetalle, wie Aluminium, Titan, Tantal, Zirkonium, Wolfram etc. und deren Legierungen, aufzubringen.

Es ist seit langem bekannt (N.P. Sluginov, Zh. Ross. fiz. Khim. Obsh. 1883, 15, 232), Metalloxide, beispielsweise des Al oder Ti, mittels anodischer Oxidation sowie unter Funkenentladung auf Substrate aufzubringen. Die Metalle werden dazu entfettet und von der äußeren Zunderschicht befreit. Sperrschichtbildende Metalle werden einem wäßrigen Elektrolyten oder einer Salzsäure ausgesetzt. Der wäßrige Elektrolyt enthält verschiedenste Salze, beispielsweise Kaliumhydrogenphosphat, Natriumcarbonat, -borat oder -fluorid. Zur Erhöhung der Standzeit und zur Verbesserung des Viskositätsverhaltens können Komplexbildner, wie z. B. Ethylendiamin zugesetzt werden. Die Elektrolyt-Zusammensetzung ist u. a. im US-PS 5,225,069 von Haupt et al. beschrieben. Es erfolgt eine anodische Kontaktierung des Substratmaterials, wobei das Substratmetall einer hohen Spannung (≥ 100 V) ausgesetzt und diese bei einer jeweils der verwendeten Metall/Elektrolyt-Kombination entsprechenden Stromdichte (mindestens $0,2 \text{ A/dm}^2$) kontinuierlich hochgefahren wird. Die bei diesen Spannungen auftretende Funkenfront rastert das Metall vollständig ab; die entstehende Oxidschicht wirkt isolierend, so daß bei vollständiger Ausbildung der oxidischen Oberfläche der Stromfluß zum Erliegen kommt. Eine auf diese Weise auf dem Substrat gebildete Oxidschicht hat eine sehr hohe Durchschlagsfestigkeit, zeigt eine porige Struktur und ist elektrisch isolierend. Durch den hohen Umgriff des Verfahrens lassen sich auch geometrisch kompliziert geformte Bauteile beschichten. Als Warenzeichen für schwarze und weiße Schichten auf Aluminium und schwarze Schichten auf Titan sind in Deutschland Plasmocer® (PTS GmbH Jena), und Kepla Coat (AHC-Oberflächentechnik GmbH & Co. OHG Kerpen) eingetragen. Die Schichten zeigen gute Korrosions- und Verschleißbeständigkeit und weisen Dauerschwingfestigkeit auf. Aufgrund ihrer Zusammensetzung und damit Struktur sind sie nicht in der Lage Halbleitereigenschaften auszubilden und sind deshalb zur Verwendung für die Photo- bzw. Elektrokatalyse nicht geeignet. Weiterhin zeigen diese Schichtsysteme aufgrund ihrer Zusammensetzung keinen Photo- und Elektrochromieeffekt.

Es ist auch bekannt (z. B. WO 96/01421, US 3,630,796, WO 97/10186), Glas (Flachglas), Keramiken und Glaskeramiken nach der sogenannten CVD-Technologie (Chemical Vapor Deposition) zu beschichten. Mit diesem Verfahren können lediglich Gegenstände mit einfachen Geometrien beschichtet werden. Die Haftfestigkeit dieser Schichten ist oft relativ gering und von der Beschaffenheit des verwendeten Substratmaterials abhängig. Die Halbleiter- und photokatalytischen Eigenschaften der Schichten hängen im wesentlichen von der Wahl des Precursors ab, eine breite Variation der Eigenschaften, wie zum Beispiel der Kristallgröße, der Kristallmodifikation, etc. ist hier jedoch aufgrund der drastischen Herstellungsbedingungen nur sehr eingeschränkt möglich (US-PS 3,630,796; Ch. Sridhar Rao, Titanium-Surface finishing and Applications; Transaction of the Metal Finishers' Association of India, Vol. 5 No. 4 October-December 1996, S. 273-278).

Die Sol-Gel-Technik ermöglicht das Herstellen von reinen oder dotierten Titandioxidschichten, wobei jedoch der technologische Aufwand erheblich ist. Außerdem gestaltet sich das Beschichten großer Flächen als relativ problematisch, da es während der Trocknung bzw. Temperung zur Rißbildung an der Schicht kommen kann. Die erhaltenen Oberflächen sind sehr glatt, die Benetzbarkeit mit Wasser ist dadurch erschwert, so daß die Ausbildung eines gleichmäßigen Films, wie er für die Anwendung als Photokatalysator nötig ist, ebenfalls erschwert wird. (T. Yoko, K. Kamiya, A. Yasa, K. Tanaka, S. Sakka: Surface modification of a TiO_2 film electrode prepared by the Sol-Gel method and its Effect on photoelectrochemical behavior; Journal of Non-Crystalline Solids 100 North Holland, Amsterdam, 1988, S. 483-489).

Bekannt ist auch die Beschichtung des Substrats durch Anodisation des Metalles (Michael L. Hitchman, R. Anthony Spackman and Cesar Agra: Photoelectrochemical study of titanium dioxide films prepared by anodisation of titanium metal in sulfuric acid, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92 (20), S. 4049-4052), wobei sich allerdings durch konventionelle Anodisation nur substratogene Oxidschichten generieren lassen. Das Aufbringen von substratfremden Oxidschichten ist mit dieser Methode bisher nicht möglich. Prinzipiell sind auf diese Weise nur reine aus dem Substratmetall gewachsene Oxidschichten generierbar. Desweiteren scheidet eine gleichzeitige Dotierung der entstehenden Wirtsoxidmatrix über Zugabe entsprechender Salze zum Elektrolytbad aus.

Durch konventionelle Anodisation von auf Titansubstraten hergestellte Schichten können ebenfalls photokatalytische Effekte aufweisen, die jedoch nur sehr eingeschränkt über die Elektrolytbadzusammensetzung beeinflusst werden können. Ein Aufbringen einer photoaktiven Titandioxidschicht auf Aluminium ist durch den bekannten Anodisationsvorgang bisher nicht möglich.

Darüber hinaus sind zwar die Beschichtung mit Pasten, die nanokristallines Titandioxid enthalten, bekannt, aber die Aufbringen auf Träger komplexer Geometrie nicht möglich. Ein wesentlicher Nachteil dieses für ebene Flächen vorbehaltenen Verfahrens sind die schlechte Haftfestigkeit der so hergestellten Schicht, die überwiegend durch elektrostatische Kräfte mit dem Träger verbunden ist, und der mangelnde Kontakt zu einem elektrisch leitenden Untergrund (DE 42 37 390 C1). Der Verbund mit dem Träger ist somit nicht optimal gewährleistet. Die Eigenschaften der so erzeugten Schichten sind im wesentlichen Folge des Eigenschaftsprofils des als Paste aufzubringenden Substrats. Zeigt diese Paste gewünschte photokatalytische oder Halbleitereigenschaften bleiben diese durch das Aufbringen auf den Träger unter Umständen erhalten. Jedoch weist die Herstellung solcher trägerfixierten Photokatalysatoren wenigstens zwei Arbeitsschritte auf:

erstens das Herstellen des entsprechenden photoaktiven Substrats (Suspension oder Paste) und zweitens die Fixierung auf den bevorzugten Träger. Photo- und Elektrochromieeffekte solcher Schichten sind nicht bekannt.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein möglichst aufwandgeringstes Beschichtungsverfahren für eine Vielzahl verwendbarer Materialien sowie für weitgehend beliebige Formen und Größen des Substrats zu schaffen, wobei die mechanischen, optischen, elektronischen und katalytischen Schichteigenschaften, wie Haftfestigkeit, Halbleitereffekt, Photo- und Elektrochromie und Oberflächenbeschaffenheit, in weiten Grenzen beeinflusst und hinsichtlich der vorgesehenen Anwendung miteinander kombiniert werden können.

Überraschend hat sich gezeigt, daß mit einer Anodisation unter Funkenentladung bei einer speziellen Elektrolytzusammensetzung Substrate beliebiger Form und Oberflächenbeschaffenheit in einem einzigen Beschichtungsgang mit Metalloxiden und Metallmischoxiden beschichtet werden können, wobei sich mechanische, optische, elektronische und katalytische Schichteigenschaften erreichen lassen und wobei die Schicht- und Substratmaterialien nicht identisch sein müssen. Die genannten Schichteigenschaften können durch die spezielle Elektrolytzusammensetzung und weiterhin auch durch die Parameter des Anodisationsprozesses (Spannung, Strom, Frequenz, Badgeometrie etc.) sogar in weiten Grenzen gezielt beeinflusst und mit dem Schichtaufbau gesteuert werden.

Erfindungsgemäß enthält der wäßrige Elektrolyt zumindest die Komponenten:
einen oder mehrere Komplexbildner, vorzugsweise Chelatbildner, ein oder mehrere Metallalkoxide sowie Alkohol, vorzugsweise sekundäre oder tertiäre Alkohole. Durch geeignete Wahl der Konzentrationsbereiche dieser Elektrolytbestandteile können je nach vorgesehener Anwendung vorbestimmte einzelne oder kombinatorische Schichteigenschaften, z. B. Haftfestigkeit, Halbleitereffekt, Oberflächenbeschaffenheit und katalytische Aktivität, erzielt werden.

Wie in den Unteransprüchen angegeben, können die Schichteigenschaften noch zusätzlich beeinflusst werden, indem der besagten Badzusammensetzung weitere Komponenten, wie z. B. Eisen-, oder Rutheniumionen, elektrisch neutrale Mikro- oder Nanoteilchen etc., zugegeben werden. Damit ergibt sich ein für beliebige Substratformen und -oberflächen universell anwendbares Beschichtungsverfahren, daß auf relativ einfache Art und Weise durch die Elektrolytzusammensetzung und die Wahl der Prozeßparameter der Anodisation anwendungsbezogen an das Erzielen spezieller Beschichtungseigenschaften zugeschnitten werden kann.

Die im Ausführungsbeispiel 1 beschriebene Vorgehensweise ermöglicht die Herstellung einer porigen 5–50 µm starken Titandioxidschicht auf Titan- und Aluminiumlegierungen, die auf dem Substrat gut haftet. Diese Schicht enthält nanokristalline Titandioxidpartikel mit einer Kristallitgröße von 30 nm und zeigt Photohalbleitereffekte. Eine Erhöhung des Anteils des Komplexbildners verschiebt dabei das Verhältnis der nachgewiesenen Kristallmodifikationen Rutil und Anatas. Wird das Ausführungsbeispiel dahingehend geändert, daß z. B. Eisensalze dem Elektrolyten zugesetzt werden, treten neben den Titandioxidpartikeln nanokristalline Eisenoxidteilchen im Schichtverbund auf. Wird Titan als Substrat dem im Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Beschichtungsparametern ausgesetzt, entsteht eine Titan-Zirkonium-Mischoxidschicht, welche sehr gut auf dem Substrat haftet und ebenfalls Halbleitereigenschaften zeigt. Die in der Schicht nachgewiesenen Titandioxidkristallite zeigen eine Größe von bis zu 200 nm.

Die Erfindung soll nachstehend anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Fig. 1 Strom-Spannungs-Verlauf einer Beschichtung auf Titan gemäß Ausführungsbeispiel 1

Fig. 2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der nach Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Schicht

Fig. 3 Strom-Spannungs-Verlauf der Beschichtung auf Titan gemäß Ausführungsbeispiel 2

Fig. 4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der nach Ausführungsbeispiel 2 hergestellten Schicht

Ausführungsbeispiel 1

Für die Beschichtung von Titan wird der Elektrolyt wie folgt präpariert (Angaben bezogen auf 1 l Elektrolyt):

Ethylendiamintetraacetat-di-natriumsalz (EDTA-Na ₂):	0,1 mol	40
Tetraethylorthotitanat:	0,05 mol	
Acetylaceton:	0,5 mol	
Isopropanol:	0,65 mol	
Ammoniumhydroxid:	0,007 mol	
Ammoniumacetat:	0,013 mol	45
Lösungsmittel:	Wasser	

Das EDTA-Na₂ wird in 500 ml Wasser aufgelöst. Zu dieser Lösung wird das Ammoniumacetat und das Ammoniumhydroxid gegeben. In einem 400 ml-Becherglas legt man die entsprechende Menge Isopropanol und das Acetylaceton vor. Dazu erfolgt die langsame Zugabe des Titanalkoxids. Dieses Gemisch wird umgerührt und dann langsam zur wäßrigen EDTA-Na₂-Salzlösung unter Rühren zugegeben. Danach wird die auf einen Liter Gesamtvolumen mit Wasser aufgefüllt und solange gerührt bis eine klare gelbe Lösung erhalten wird.

Beschichtung

Ein Titanblech der Abmessung 40 × 20 × 2 mm wird in einem mit Seifenlösung gefüllten Ultraschallbad entfettet und anschließend mit Wasser gespült. Danach erfolgt die Beize des Substrates in einer wäßrigen HF/HNO₃-Lösung. Das Substratmaterial bleibt dieser Beize ca. 2 Minuten ausgesetzt. Anschließend wird erneut mit Wasser gespült. Das gereinigte Titanblech wird nun anodisch, zweckmäßigerweise mit Titandraht (um Verunreinigungen der Schicht zu vermeiden), kontaktiert. Die Kathode ist ein Edelstahlnetz, und wird im Elektrolytbehälter so positioniert, daß sie umlaufend ist. Das anodisch geschaltete Substrat wird mittig zur Kathode im Elektrolytbad positioniert. Es ist auf einen gleichmäßigen Abstand zur umlaufenden Kathode zu achten.

Das Substrat wird nun mit folgenden Parametern dem Beschichtungsprozeß ausgesetzt:

$$I = 4 \text{ A } U = 200 \text{ V,}$$

$$dU/dt = 20 \text{ V/s, } f = 1,5 \text{ kHz, } I_{\text{aus}} = 2,2 \text{ A.}$$

Da der Prozeß nach Vorgabe der elektrischen Parameter selbststeuernd ist, kommt der Schichtaufbau bei Erreichen des Stromabschaltwertes (I_{aus}) zum Erliegen (siehe Fig. 1). Der Prozeß kann vorher abgebrochen werden, wenn ein Mindest-

energieeintrag von 12 000 Ws/cm² erfolgte. Nach dem Elektrolysebad wird das Substrat mit der generierten Schicht in Wasser gespült und anschließend getrocknet.

Fig. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieser Schicht, die sich insbesondere durch einen hohen Photostrom (bis zu 200 µA/cm²) bei Bestrahlung mit einer Xenonbogenlampe XBO 450 OFR, gute Benetzbarkeit mit Wasser und entsprechend ausgeprägter photokatalytischer Aktivität bei guter Haftfestigkeit auszeichnet.

Ausführungsbeispiel 2

Für die Beschichtung eines gleichen Titanblechs wird der Elektrolyt wie in Ausführungsbeispiel 1 vorbereitet, mit dem Unterschied, daß anstatt Tetraethylorthotitanat 0,05 mol Zirkonium-n-butylat zugegeben wird.

Die Behandlung entspricht ebenfalls der in Ausführungsbeispiel 1 genannten Vorschrift.

Die Beschichtung erfolgt mit den elektrischen Parametern:

$I = 4,5 \text{ A}$, $U = 300 \text{ V}$,

$dU/dt = 20 \text{ V/s}$, $f = 1,5 \text{ kHz}$, $I_{\text{aus}} = 1,7 \text{ A}$

wobei die Schichtbildung wiederum bei Erreichen des Stromabschaltwertes (I_{aus}) zum Erliegen kommt (siehe Fig. 3) oder bereits vorher nach einem Mindestenergieeintrag von 6600 Ws/cm² abgebrochen werden kann.

Fig. 4 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieser Schicht, die sich insbesondere durch sehr hohe Haftfestigkeit bei ausgeprägtem Halbleitereffekt auszeichnet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Darstellung von nanokristallinen oder nanokristallhaltigen Metalloxid- und Metallmischoxid-schichten auf sperrschichtbildenden Metallen, bei dem ein zu beschichtendes Substrat gesäubert und entfettet anodisch einem wäßrigen Elektrolyten ausgesetzt wird, in welchem das oder die aufzubringenden Metalle bzw. deren Verbindungen enthalten sind, bei dem im Elektrolyten ein Anodisationsprozeß unter Funkenentladung mit Gleichspannung bzw. Gleichspannungsimpulsen und zeitlicher Änderung der Spannung bis zu einer Beschichtungsendspannung erfolgt und bei dem das beschichtete Substrat zur Reinigung vom Elektrolyten abgespült und anschließend getrocknet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der wäßrige Elektrolyt zumindest folgende Komponenten enthält:

- einen oder mehrere Komplexbildner, vorzugsweise Chelatbildner, im Konzentrationsbereich 0,01–5 mol/l, vorzugsweise 0,1 mol/l,
- ein oder mehrere Metallalkoxide bzw. geeignete Derivate dieser Verbindungen im Konzentrationsbereich von 0,01–5 mol/l, vorzugsweise 0,05 mol/l und
- Alkohol, vorzugsweise sekundäre oder tertiäre Alkohole, im Konzentrationsbereich von 0,01–5 mol/l, vorzugsweise 0,04 mol/l, wobei das Metall identisch oder verschieden von dem verwendeten Basismetall gewählt sein kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Parameter des Anodisationsprozesses (Spannung, Strom, Frequenz, Badgeometrie etc.) so gewählt werden, daß sich die Schicht aus dem Substrat und aus dem Elektrolyten bildet, wobei die bereits gebildete Schicht durch die Funkenentladung partiell rekristallisiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten für eine weitere Beeinflussung der gewünschten Schichteigenschaften (z. B. Haftfestigkeit, photokatalytische Effizienz, photo- und/oder elektrochrome Eigenschaften, Absorptions- und Adsorptionsverhalten, Veränderung der Halbleitereigenschaften) zusätzlich lösliche Metallsalze oder geeignete, lösliche Metallkomplexsalze der 3d-, 4d- und 5d-Reihe bzw. 5f- und 6f-Reihe, beispielsweise Ruthenium, Cobalt, Nickel, Eisen, Samarium, zugegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten direkt elektrisch inerte und/oder oberflächenmodifizierte Mikro- und/oder Nano-Teilchen zur Eintragung in die auf das Substrat aufzubringende Schicht zugegeben werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beeinflussung der Schichteigenschaften über die Form der Kathode (z. B. Netz- oder anderweitig strukturierte Elektrode) erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Substrate beliebiger Form und Oberflächenbeschaffenheit allseitig oder partiell beschichtet werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

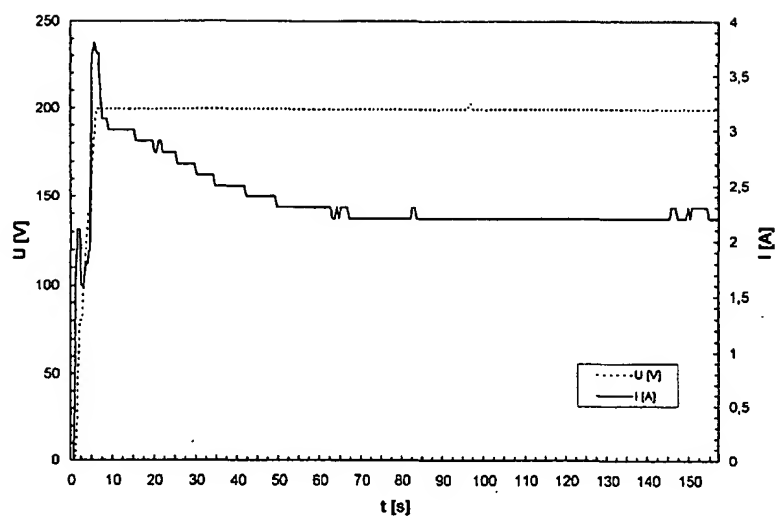


Fig. 1

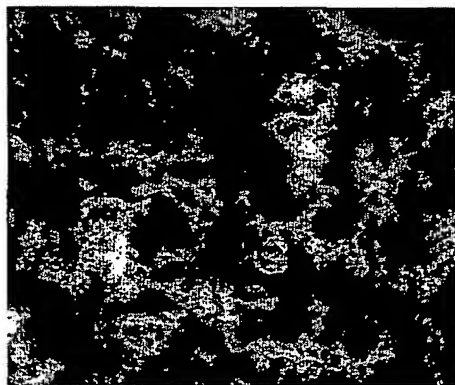


Fig. 2

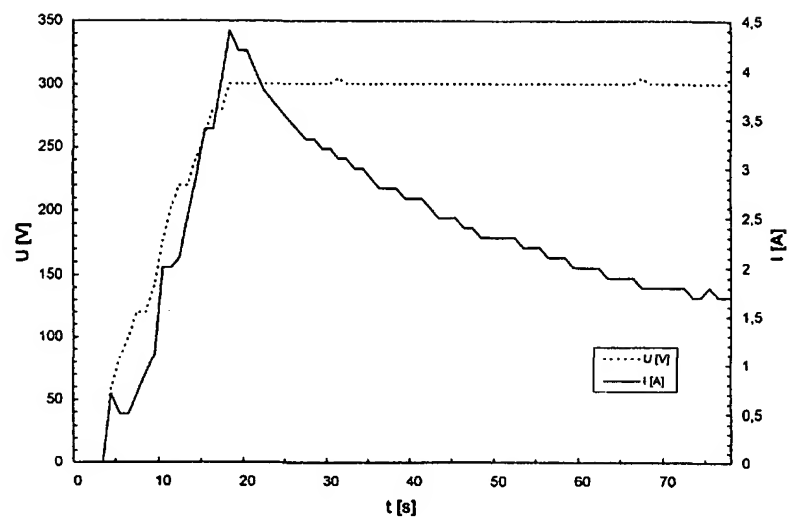


Fig. 3

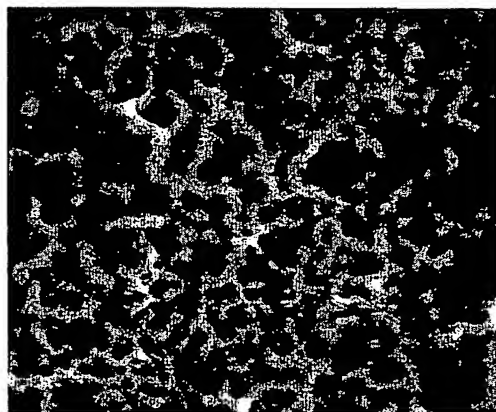


Fig. 4